

DOCKET NO.: 264052US90PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazushige OHNO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/10136

INTERNATIONAL FILING DATE: July 15, 2004

FOR: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2003-197385	15 July 2003
Japan	2003-376227	05 November 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/10136. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Masayasu Mori
Attorney of Record
Registration No. 47,301
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 28 DEC 2004

P2004/010136

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2003-376227
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-376227]

出願人 イビデン株式会社
Applicant(s):

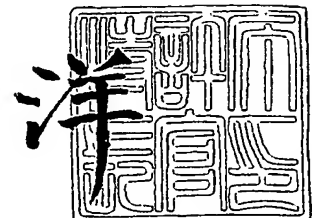
REC'D 07 OCT 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



Best Available Copy

出証番号 出証特2004-3085921

【書類名】 特許願
【整理番号】 IB932
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社大垣北工場
 内
 【氏名】 大野 一茂
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社大垣北工場
 内
 【氏名】 国枝 雅文
【特許出願人】
 【識別番号】 000000158
 【氏名又は名称】 イビデン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安富 康男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100123917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 重平 和信
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033891
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0309358

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、前記ハニカム構造体は、貫通孔が重なり合うように、長手方向に積層部材が積層されてなるものであり、

少なくとも前記ハニカム構造体の両方の端面に位置する前記積層部材は、主に金属からなることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 2】

全ての前記積層部材が主に金属からなる請求項 1 に記載のハニカム構造体。

【請求項 3】

前記複数の貫通孔は、前記ハニカム構造体のいずれか一端で目封じされており、前記ハニカム構造体がフィルタとして機能するように構成されている請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体。

【請求項 4】

前記積層部材に触媒が担持されている請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 に記載のハニカム構造体。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハニカム構造体

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を浄化する目的等に用いられるハニカム構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるスス等のパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが問題となっている。従来、排気ガス中のパティキュレートを捕集して排気ガスを浄化するために、種々のフィルタが提案されており、ハニカム構造を有するフィルタも知られている。

【0003】

図4は、ハニカム構造を有するフィルタの一例を模式的に示す斜視図である。

ハニカムフィルタ60は、炭化珪素等からなるハニカム構造体であり、ハニカムフィルタ60では、四角柱状の多孔質セラミック部材70が接着剤として機能するシール材層64を介して複数結束されてセラミックブロック65を構成し、このセラミックブロック65の周囲にも、シール材層63が形成されている。なお、外周に設けられたシール材層63は、ハニカムフィルタ60を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック65の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられている。

【0004】

図5(a)は、図4に示したハニカムフィルタ60を構成する多孔質セラミック部材70を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材70のB-B線断面図である。

多孔質セラミック部材70は、ハニカム構造を有しており、長手方向に多数並設された貫通孔71同士を隔てる壁部73がフィルタとして機能するようになっている。即ち、多孔質セラミック部材70に形成された貫通孔71は、図5(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材72により目封じされ、一の貫通孔71に流入した排気ガスは、必ず貫通孔71を隔てる壁部73を通過した後、他の貫通孔71から流出するようになっている。

【0005】

このような構成のハニカムフィルタ60が内燃機関の排気通路に設置されると、内燃機関より排出された排気ガス中のパティキュレートは、このハニカムフィルタ60を通過する際に壁部73により捕捉され、排気ガスが浄化される。

【0006】

このようなハニカム構造を有するフィルタでは、排気ガス中のパティキュレートを捕集することができるとともに、フィルタとして機能する部分（貫通孔等）に排気ガスを浄化させるための触媒を付着させることにより、CO、HC、NO_x等の排気ガス中の有害な成分を浄化することや、触媒によって、酸素、NO_x等の活性化を促したり、触媒に付着したパティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させたりして、パティキュレートを低温で燃焼させることが可能となる。

【0007】

従来、このような触媒が付与されたハニカム構造を有するフィルタとしては、炭化珪素、コーゼライト等からなる耐火性粒子により形成された多孔質セラミックハニカム構造体が広く用いられており、複数の多孔質セラミック部材を長手方向に接着剤を介して結束したもの、押出成形により一体的に製造された全体が一のセラミックからなるもの等が一般的である（例えば、特許文献1参照）。

【0008】

上述したような触媒を用いたフィルタでは、効率よく反応を引き起こさせるために、パティキュレートと触媒との反応サイトを増加させることが望ましい。その方策としては、ハ

ニカム構造体を構成する壁部の気孔率を大きくし、オープンポアを多く存在させることにより、壁部内部でのパティキュレートの捕集（以下、深層ろ過ともいう）を多くさせ、パティキュレートを壁部内部に付着させた触媒とも接触させることが有効であると考えられる。

しかしながら、耐火性粒子により形成された多孔質セラミックハニカム構造体に上記方策を用いると、強度が非常に低くなってしまうという問題があった。そのため、そのようなフィルタでは、捕集したパティキュレートの燃焼除去（以下、再生処理ともいう）を行う際に、パティキュレートの燃焼にともなう、フィルタの長手方向に大きな温度差が生じ、それによる熱応力に起因して容易にフィルタにクラック等の損傷が発生してしまう。その結果、そのようなフィルタは、フィルタとしての機能を失ってしまうという問題があった。

【0009】

また、触媒が付与されたハニカム構造を有するフィルタとしては、アルミナ、シリカ等からなる無機繊維を含有する混合物を押出成形して製造されたハニカム構造体や、無機繊維からなる無機シートを抄造し、これをコルゲート加工して製造されたハニカム構造体も知られている（例えば、特許文献2、3参照）。

しかしながら、無機繊維を用いたハニカム構造体は、風食が激しく、使用するに従って無機繊維が飛散してしまうという問題があった。

【0010】

その他、触媒が付与されたハニカム構造を有するフィルタとしては、金属多孔体を用いたハニカム構造体が知られている（例えば、特許文献4～6参照）。

金属多孔体を用いたハニカム構造体は、気孔率を高くしても強度を保つことが可能であり、風食して飛散の問題を生じることもないが、その構造に起因して非常にろ過面積が小さくなってしまうため、フィルタの壁部を通過する際の排気ガスの流速が速くなり、フィルタの圧力損失が高くなるという問題があった。

【0011】

また、エンジンから排出される排気熱を再生処理及びパティキュレートの浄化に有効利用するために、フィルタはエンジン直下に配置されることが望ましいが、そのスペースは非常に限られたものである。そのため、フィルタは、複雑な形状にも対応できることが望ましいが、上述した従来の触媒が付与されたハニカム構造を有するフィルタでは、複雑な形状に対応することが非常に困難であった。

【0012】

一方、触媒が付与されたハニカム構造を有するフィルタとしては、所定厚みのハニカム状セラミックモジュールを開孔セルが連通するように複数配設して成るハニカム構造体も知られている（例えば、特許文献7参照）。

このようなハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム構造体は、再生処理時のフィルタ長手方向の温度差による熱応力を緩和することができるため、高気孔率であってもクラック等の損傷が発生しにくいものである。

【0013】

このようなハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム構造体を構成するハニカム状セラミックモジュールとしては、耐火性粒子と、アルミナ、シリカ等からなる無機繊維とを含有する混合物をハニカム形状となるように押出成形し、得られた成形体を焼成等したものや、無機繊維を抄造してなる無機シートをハニカム形状となるように穴あけしたもの等が知られている。

しかしながら、前者のハニカム状セラミックモジュールを作製する際に、成形体を複雑な形状にすると、焼成時にクラック等の損傷が発生してしまうため、前者のハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム構造体は、複雑なフィルタ形状に対応することはできないものであった。また、ハニカム構造を有するフィルタは、通常、ケーシング（金属容器）に入れられた状態で高温にされて使用されるが、前者のハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム構造体を直接ケーシングに入れると、その熱

膨張率がケーシング（金属容器）と大きく異なるため、使用時の熱膨張差に起因して、外周に位置するケーシング（金属容器）との間及び各ハニカム状セラミックモジュール間で隙間が生じ、その結果、この隙間から排気ガスが流出し、パティキュレートの捕集漏れが発生してパティキュレートの捕集効率が低下してしまうという問題があった。

一方、後者のハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム構造体は、複雑なフィルタ形状に対応することが可能なものであり、また、圧縮して配設することにより熱膨張差に起因する隙間を生じることもないが、特許文献 2、3 に記載されたハニカム構造体と同様に無機繊維から構成されているため、風食が激しく、使用するに従って無機繊維が飛散してしまうという問題があった。

【0014】

また、ハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム構造体は、セラミックからなるため、フィルタ両端の封止材及びその近傍部分に加わる排気ガスの圧力等に対しては、その強度が充分でなく、フィルタの損傷が発生してしまうことがあった。

【特許文献 1】特開平 6-182228 号公報

【特許文献 2】特開平 4-2673 号公報

【特許文献 3】特開 2001-252529 号公報

【特許文献 4】特開平 6-257422 号公報

【特許文献 5】特開平 6-294313 号公報

【特許文献 6】特開平 9-49420 号公報

【特許文献 7】特開平 8-12460 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、高気孔率にしても、損傷が発生しにくく、複雑な形状に対応可能で、長期にわたって使用することができ、パティキュレートの捕集効率が高く、特にパティキュレート捕集後の圧力損失を低くすることができるハニカム構造体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明のハニカム構造体は、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、

上記ハニカム構造体は、貫通孔が重なり合うように、長手方向に積層部材が積層されてなるものであり、

少なくとも上記ハニカム構造体の両方の端面に位置する上記積層部材は、主に金属からなることを特徴とする。

【0017】

本発明のハニカム構造体では、全ての上記積層部材が主に金属からなることが望ましい。また、本発明のハニカム構造体では、上記複数の貫通孔は、本発明のハニカム構造体のいずれか一端で目封じされており、本発明のハニカム構造体がフィルタとして機能するように構成されていることが望ましい。

さらに、本発明のハニカム構造体では、上記積層部材に触媒が担持されていることが望ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明のハニカム構造体は、長手方向に積層部材が積層されてなるものであり、少なくともハニカム構造体の両方の端面に位置する上記積層部材が主に金属からなるため、長時間使用しても風食されない。また、ケーシング（金属容器）との熱膨張差に起因して、高温時（使用時）にケーシング（金属容器）との隙間及び各積層部材間の隙間が生じることを防止することができ、その結果、排気ガス中のパティキュレートが漏れ出して、パティキュレートの捕集効率が低下してしまうことを防止することができる。さらに、端面の強度

が高いので、使用時に、端面に加わる排気ガスの圧力等により、フィルタの損傷が発生することを防止することができる。

【0019】

また、エンジン直下に配置される場合には、フィルタの配置スペースは非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものとなることがあるが、本発明のハニカム構造体は、長手方向に積層部材が積層されてなる構造を有するので、容易に複雑な形状に対応することが可能である。

【0020】

また、再生処理等の際にパティキュレート燃焼にともなう、フィルタの長手方向には大きな温度差が生じ、それによってフィルタに大きな熱応力がかかるが、本発明のハニカム構造体は、長手方向に積層部材が積層されてなる構造を有するので、フィルタ全体に大きな温度差が生じて、それぞれの積層部材に生じる温度差は小さく、それによる熱応力も小さいため、損傷が非常に発生しにくい。このため、本発明のハニカム構造体は、連続的に再生処理を行って長期間使用することが可能である。また、高気孔率にして、壁部内部で深層ろ過させることが可能であり、パティキュレート捕集後の圧力損失を低くすることができる。さらに、特にフィルタを複雑な形状とした場合においては、均一な温度応答が妨げられ、フィルタ内で温度差が生じやすくなるので、フィルタは熱応力に対して非常に弱くなるが、本発明のハニカム構造体は、複雑な形状とした場合であっても、損傷が非常に発生しにくい。

【0021】

また、本発明のハニカム構造体は、長手方向に積層部材が積層されてなる構造を有するので、長手方向における触媒の担持量及び触媒種を用途にあわせて自由に変更することが可能である。その結果、本発明のハニカム構造体は、再生処理及び有害ガスの浄化機能を増大させることができると考えられる。

【0022】

また、本発明のハニカム構造体では、貫通孔の形状及び／又は大きさが異なる積層部材を交互に、又は、ランダムに積層されてなるものとするので、容易にハニカム構造体の壁部の表面に凹凸を形成することができる。壁部の表面に凹凸を形成することにより、ろ過面積が増加し、パティキュレートを捕集した際の圧力損失を低下させることができると考えられる。また、凹凸により排気ガスの流れを乱流にすることができるため、排気ガス中の有害ガス成分と触媒とを効果的に接触させることが可能となり、再生処理時のパティキュレートの浄化率を向上させることができると考えられる。さらに、排気ガスの流れを乱流にすることで、フィルタ内の温度差を小さくし、熱応力による損傷をより効果的に防止することができると考えられる。

【0023】

本発明のハニカム構造体では、全ての上記積層部材が主に金属からなると、全体を高気孔率にしても十分な強度を確保することができるため、より圧力損失の低いハニカム構造体を実現することができる。また、ケーシング（金属容器）との熱膨張差に起因して、高温時（使用時）にケーシング（金属容器）との隙間及び各積層部材間の隙間が生じることをより効果的に防止することができる。さらに、金属は熱伝導率に優れているため、均熱性を向上することができ、再生処理でのパティキュレートの浄化率を向上させることができる。加えて、熱容量が小さくなるため、内燃機関から排出される排気熱によって、迅速に昇温させることが可能となるので、特にフィルタをエンジン直下に配置し、その排気熱を有効に利用する形態で用いられる場合に優位であると考えられる。

【0024】

本発明のハニカム構造体では、上記複数の貫通孔が本発明のハニカム構造体のいずれか一端で目封じされており、本発明のハニカム構造体がフィルタとして機能するように構成されていると、排気ガス浄化装置等に、パティキュレートを捕集するためのフィルタとして使用することが可能となる。

【0025】

本発明のハニカム構造体では、上記積層部材に触媒が担持されていると、排気ガス浄化装置等に、排気ガス中の有害なガス成分を浄化するための触媒担持体として使用することが可能となる。また、本発明のハニカム構造体がパティキュレートを捕集するためのフィルタとしても機能するものである場合には、捕集したパティキュレートの燃焼除去を促進し、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することも可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明のハニカム構造体は、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、上記ハニカム構造体は、貫通孔が重なり合うように、長手方向に積層部材が積層されてなるものであり、少なくとも上記ハニカム構造体の両方の端面に位置する上記積層部材は、主に金属からなることを特徴とする。

【0027】

本発明のハニカム構造体では、上記複数の貫通孔は、両端が目封じされていない通常の貫通孔のみから構成されていてもよく、いずれか一端が目封じされた貫通孔（以下、有底孔ともいう）を含んで構成されていてもよい。本発明のハニカム構造体は、上記複数の貫通孔が通常の貫通孔のみから構成されている場合には、パティキュレートを捕集するフィルタとして機能しないが、貫通孔等に触媒を付着させることにより、有害ガスの浄化装置として機能する。一方、上記複数の貫通孔が有底孔を含んで構成されている場合には、本発明のハニカム構造体は、パティキュレートを捕集するフィルタとして機能し、さらに、貫通孔等に触媒を付着させている場合には、パティキュレートを捕集するフィルタ及び有害ガスの浄化装置として機能する。

【0028】

なかでも、本発明のハニカム構造体では、上記複数の貫通孔は、本発明のハニカム構造体のいずれか一端で目封じされており、本発明のハニカム構造体がフィルタとして機能するように構成されていることが望ましい。排気ガス浄化装置等に、パティキュレートを捕集するフィルタとして使用することが可能となるからである。

【0029】

以下においては、主に、パティキュレートを捕集するフィルタ及び有害ガスの浄化装置として機能するハニカム構造体について説明する。

【0030】

図1(a)は、本発明のハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

【0031】

ハニカム構造体10は、いずれか一端が目封じされた多数の貫通孔11が壁部13を隔てて長手方向に並設された円柱形状のものである。

すなわち、図1(b)に示したように、有底孔11は、排気ガスの入口側又は出口側に相当する端部のいずれかが目封じされ、一の有底孔11に流入した排気ガスは、必ず有底孔11を隔てる壁部13を通過した後、他の有底孔11から流出し、壁部13がフィルタとして機能するようになっている。

【0032】

本発明のハニカム構造体は、図1に示したように、厚さが0.1～20mm程度の積層部材10aを積層して形成した積層体であり、長手方向に貫通孔11が重なり合うように、積層部材10aが積層されている。

ここで、貫通孔が重なり合うように積層部材が積層されているとは、隣り合う積層部材に形成された貫通孔同士が連通するように積層されていることをいう。

【0033】

各積層部材同士は、無機の接着剤等により接着されていてもよいし、単に物理的に積層されているのみであってもよいが、単に物理的に積層されているのみであることが望ましい。単に物理的に積層されているのみであると、接着剤等からなる接合部により排気ガスの流れが阻害されて圧力損失が高くなってしまうことがないからである。なお、各積層部材

同士が単に物理的に積層されているのみである場合、積層体とするには、排気管に装着するためのケーシング（金属製の筒状体）内で積層し、圧力を加える。

【0034】

図1に示したように、本発明のハニカム構造体は、長手方向に積層部材が積層されてなる構造を有するので、再生処理等の際にフィルタ全体に大きな温度差が生じて、それぞれの積層部材に生じる温度差は小さく、それによる熱応力も小さいため、損傷が非常に発生しにくい。このため、本発明のハニカム構造体は、高気孔率にして、壁部内部で深層ろ過させることが可能であり、圧力損失を低くすることができる。また、特にフィルタを複雑な形状とした場合には、フィルタは熱応力に対して非常に弱くなるが、本発明のハニカム構造体は、複雑な形状とした場合であっても、損傷が非常に発生しにくい。

【0035】

本発明のハニカム構造体では、少なくとも上記ハニカム構造体の両方の端面に位置する上記積層部材は、主に金属からなる。そのため、長時間使用しても風食されない。また、ケーシング（金属容器）との熱膨張差に起因して、高温時（使用時）にケーシング（金属容器）との隙間及び各積層部材間の隙間が生じることを防止することができ、その結果、排気ガス中のパティキュレートが漏れ出して、パティキュレートの捕集効率が低下してしまうことを防止することができる。さらに、端面の強度が高いので、使用時に、端面に加わる排気ガスの圧力等により、フィルタの損傷が発生することを防止することができ、連続的に再生処理を行うことが可能である。

【0036】

上記金属としては特に限定されず、例えば、クロム系ステンレス、クロムニッケル系ステンレス等を挙げることができる。

【0037】

上記金属は、本発明のハニカム構造体がフィルタとして機能するように、多孔質であることが望ましい。

すなわち、主に金属からなる積層部材は、上述したような金属からなる金属繊維が3次元に入り組んで構成された構造体、上述したような金属からなり、造孔材によって貫通気孔が形成された構造体、上述したような金属からなる金属粉末を気孔が残るように焼結させた構造体等であることが望ましい。

【0038】

上記主に金属からなる積層部材の気孔率は特に限定されないが、望ましい下限値は、50容量%、望ましい上限値は、98容量%である。50容量%未満であると、壁部内部で深層ろ過させることができなかつたり、昇温特性が悪くなつたりすることがある。一方、98容量%を超えると、主に金属からなる積層部材の強度が低下して容易に破壊されることがある。より望ましい下限値は、70容量%、より望ましい上限値は、95容量%である。

また、上記主に金属からなる積層部材の平均気孔径は特に限定されないが、望ましい下限値は、 $1\mu\text{m}$ であり、望ましい上限値は、 $100\mu\text{m}$ である。 $1\mu\text{m}$ 未満であると、壁部内部で深層ろ過させることができないことがある。一方、 $100\mu\text{m}$ を超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能しないことがある。

なお、気孔率や平均気孔径は、例えば、水銀ポロシメータによる測定、重量法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

【0039】

本発明のハニカム構造体では、全ての上記積層部材が主に金属からなるものであることが望ましい。全ての上記積層部材が主に金属からなるものであると、全体を高気孔率にしても十分な強度を確保することができるため、より圧力損失の低いハニカム構造体を実現することができる。また、ケーシング（金属容器）との熱膨張差に起因して、高温時（使用時）にケーシング（金属容器）との隙間及び各積層部材間の隙間が生じることをより効果

的に防止することができる。さらに、金属は熱伝導率に優れているため、均熱性を向上することができ、再生処理でのパティキュレート浄化率を向上することができる。加えて、熱容量が小さくなるため、内燃機関から排出される排気熱によって、迅速に昇温させることが可能となるので、特にフィルタをエンジン直下に配置し、その排気熱を有効に利用する形態で用いられる場合に優位であると考えられる。

【0040】

また、本発明のハニカム構造体では、上記主に金属からなる積層部材以外に、主に無機繊維からなる積層部材、主に多孔質セラミックからなる積層部材等が含まれていてもよく、例えば、両端に主に金属からなる積層部材を数枚ずつ用い、中央に主に無機繊維からなる積層部材、又は、主に多孔質セラミックからなる積層部材を多数用いたもの等であってもよい。

【0041】

上記主に無機繊維からなる積層部材を構成する無機繊維の材質としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等の酸化物セラミック、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

上記無機繊維の繊維長の望ましい下限値は、0.1 mm、望ましい上限値は、100 mm、より望ましい下限値は、0.5 mm、より望ましい上限値は、50 mmである。また、上記無機繊維の繊維径の望ましい下限値は、1 μ m、望ましい上限値は、30 μ m、より望ましい下限値は、2 μ m、より望ましい上限値は、20 μ mである。

【0043】

上記主に無機繊維からなる積層部材は、上記無機繊維のほかに、一定の形状を維持するためにこれらの無機繊維同士を結合するバインダを含んでもよい。

上記バインダとしては特に限定されず、例えば、珪酸ガラス、珪酸アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス等の無機ガラス、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル等を挙げることができる。

【0044】

上記バインダを含む場合、その含有量の望ましい下限値は、5 wt %、望ましい上限値は、30 wt %であり、より望ましい下限値は、10 wt %、より望ましい上限値は、20 wt %である。

【0045】

上記主に無機繊維からなる積層部材は、無機粒子及び金属粒子を少量含んでいてもよい。上記無機粒子の材質としては、例えば、炭化物、窒化物、酸化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア等を挙げることができる。上記金属粒子の材質としては、例えば、金属シリコン、アルミニウム、鉄、チタン等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0046】

上記主に無機繊維からなる積層部材のみかけの密度の望ましい下限値は、0.05 g/cm³、望ましい上限値は、1.00 g/cm³、より望ましい下限値は、0.10 g/cm³、より望ましい上限値は、0.50 g/cm³である。

また、上記主に無機繊維からなる積層部材の気孔率の望ましい下限値は、60容量%、望ましい上限値は、98容量%、より望ましい下限値は、80容量%、より望ましい上限値は、95容量%である。

なお、みかけの密度は、例えば、重量法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

【0047】

上記主に多孔質セラミックからなる積層部材を構成する多孔質セラミックの材質としては

、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージェライト、ムライト、シリカ等の酸化物セラミック等を挙げることができる。また、主に多孔質セラミックからなる積層部材は、シリコンと炭化珪素との複合体、チタン酸アルミニウムといった2種類以上の材料から形成されているものであってもよい。

【0048】

上記主に多孔質セラミックからなる積層部材を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミックからなる積層部材を製造することができる。

【0049】

上記主に多孔質セラミックからなる積層部材の気孔率は特に限定されないが、望ましい下限値は、50容量%であり、望ましい上限値は、80容量%である。50容量%未満であると、壁部内部によりパーティキュレートを捕集することができないため、パーティキュレートを捕集させた際に圧力損失が急激に上昇してしまうことがあり、一方、80容量%を超えると、主に多孔質セラミックからなる積層部材の強度が低下して容易に破壊されることがある。

また、上記主に多孔質セラミックからなる積層部材の平均気孔径は特に限定されないが、望ましい下限値は、 $1 \mu\text{m}$ であり、望ましい上限値は、 $100 \mu\text{m}$ である。 $1 \mu\text{m}$ 未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能しないことがある。

【0050】

本発明のハニカム構造体では、積層部材10aに触媒が担持されていることが望ましい。本発明のハニカム構造体では、CO、HC及びNO_x等の排気ガス中の有害なガス成分を浄化することができる触媒を担持させることにより、触媒反応により排気ガス中の有害なガス成分を十分に浄化することが可能となり、上記触媒反応で生じた反応熱を壁部23に付着したパーティキュレートの燃焼除去に利用することができる。また、パーティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させる触媒を担持させることにより、パーティキュレートをより容易に燃焼除去することができる。その結果、本発明のハニカム構造体は、排気ガスの浄化性能を向上することができ、その結果、パーティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することも可能となる。

【0051】

上記触媒としては特に限定されないが、パーティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させるものや、CO、HC及びNO_x等の排気ガス中の有害なガス成分を浄化することができるもの等が望ましく、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属等を挙げることができる。なかでも、白金、パラジウム、ロジウムからなる、いわゆる三元触媒が望ましい。また、貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表1族）、アルカリ土類金属（元素周期表2族）、希土類元素（元素周期表3族）、遷移金属元素等を担持させてもよい。

【0052】

上記触媒は、全ての積層部材に担持させてもよいし、一部の積層部材のみに担持させてもよい。例えば、積層部材の材質に応じて、各積層部材の気孔率を変更した場合には、高気孔率にした積層部材のみに触媒を担持させてもよい。このように本発明のハニカム構造体は、長手方向における触媒の担持量及び触媒種を用途にあわせて自由に変更することが可能であり、再生処理及び有害ガスの浄化機能を増大させることができると考えられる。

【0053】

上記触媒は、壁部 23 内部の気孔の表面に担持されていてもよいし、壁部 23 上にある厚みをもって担持されていてもよい。また、上記触媒は、壁部 23 の表面及び／又は気孔の表面に均一に担持されていてもよいし、ある一定の場所に偏って担持されていてもよい。なかでも、上記触媒は、入口側が開口した有底孔 21 内の壁部 23 の表面又は表面付近の気孔の表面に担持されていることが望ましく、これらの両方ともに担持されていることがより望ましい。上記触媒とパティキュレートとが接触しやすいため、排気ガスの浄化を効率よく行うことができるからである。

【0054】

また、本発明のハニカム構造体に上記触媒を付与する際には、予めその表面をアルミナ等のサポート材により被覆した後に、上記触媒を付与することが望ましい。これにより、比表面積を大きくして、触媒の分散度を高め、触媒の反応部位を増やすことができる。また、サポート材によって触媒金属のシンタリングを防止することができるので、触媒の耐熱性も向上する。加えて、圧力損失を下げることを可能にする。

【0055】

このような触媒が担持されていることで、本発明のハニカム構造体は、排気ガス中のパティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有される CO、HC 及び NO_x 等を浄化するための触媒担持体として機能することができる。

なお、触媒が担持された本発明のハニカム構造体は、従来公知の触媒付 DP F（ディーゼル・パティキュレート・フィルタ）と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明のハニカム構造体の触媒担持体としての機能に関する詳しい説明を省略する。

【0056】

本発明のハニカム構造体全体の気孔率は特に限定されないが、望ましい下限値は、60 容量%、望ましい上限値は、98 容量%、より望ましい下限値は、80 容量%、より望ましい上限値は、95 容量%である。

【0057】

上記壁部の厚さは特に限定されないが、望ましい下限値は、0.2 mm、望ましい上限値は、10.0 mm、より望ましい下限値は、0.3 mm、より望ましい上限値は、6.0 mm である。

本発明のハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における貫通孔の密度は特に限定されないが、望ましい下限値は、0.16 個/cm² (1.0 個/in²)、望ましい上限値は、62 個/cm² (400 個/in²)、より望ましい下限値は、0.62 個/cm² (4.0 個/in²)、より望ましい上限値は、31 個/cm² (200 個/in²) である。

また、本発明のハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における貫通孔の大きさは特に限定されないが、望ましい下限値は、1.4 mm×1.4 mm、望ましい上限値は、16 mm×16 mm である。

【0058】

また、孔の寸法が異なる積層部材を作製し、これらを積層していけば、貫通孔の内表面に凹凸が形成され、その表面積が大きな貫通孔を形成することができる。従って、ろ過面積が大きくなり、パティキュレートを捕集した際の圧力損失を低くすることが可能となる。

また、凹凸により排気ガスの流れを乱流にすることができるため、排気ガス中の有害ガス成分と触媒とを効果的に接触させることが可能となり、再生処理時のパティキュレートの浄化率を向上することができると考えられる。さらに、排気ガスの流れを乱流にすることで、フィルタ内の温度差を小さくし、熱応力による損傷を効果的に防止することができると考えられる。上記孔の形状については特に四角形に限定されず、例えば、三角形、六角形、八角形、十二角形、円形、楕円形等の任意の形状であってよい。

【0059】

図 1 に示したハニカム構造体 10 の形状は円柱状であるが、本発明のハニカム構造体は、円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等の任意の柱形状、大きさの

ものであってもよい。

【0060】

また、エンジン直下にフィルタが配置される場合には、スペースが非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものにする必要が生じることがある。本発明のハニカム構造体は、図6(a)に示すように、片側に凹部が形成された形状のフィルタ30や、図6(b)に示すように、両側に凹部が形成された形状のフィルタ40のような複雑な形状であっても、積層部材30a、40aを長手方向に積層することにより、容易に実現することができる。また、本発明のハニカム構造体は、積層部材を長手方向に積層して形成したものであるので、長手方向に曲がっている形状や長手方向に少しずつ変形していく形状であっても、容易に実現することができる。

【0061】

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について、図2に基づいて説明する。

(1) 主に金属からなる積層部材の製造方法

まず、厚さが0.1~20mm程度の主に金属からなる多孔質金属板をレーザー加工することで、ほぼ全面に孔を互いにほぼ等間隔で形成し、貫通孔が高密度で形成されたハニカム形状の積層部材10aを製造する。

また、本発明のハニカム構造体の端面近傍に位置し、有底孔の封止部を構成する積層部材を製造する場合には、レーザー加工の際に、孔を市松模様形成し、貫通孔が低密度で形成されたハニカム形状の積層部材10bを製造する。

すなわち、この積層部材10bを数枚端部に用いれば、端部の所定の貫通孔を塞ぐという工程を行うことなく、フィルタとして機能するハニカム構造体を得ることができる。

【0062】

次に、上記積層部材10a、10bの表面に、比表面積の大きなアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に白金等の触媒を付与する。もちろん、触媒が担持されていない主に金属からなる積層部材を製造する際には付与する必要はない。

上記積層部材10a、10bの表面にアルミナ膜を形成する方法としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等のアルミニウムを含有する金属化合物の溶液を積層部材10a、10bに含浸させて加熱する方法、アルミナ粉末を含有する溶液を積層部材10a、10bに含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

上記アルミナ膜に助触媒等を付与する方法としては、例えば、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等の希土類元素等を含有する金属化合物の溶液を積層部材10a、10bに含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

上記アルミナ膜に触媒を付与する方法としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$)溶液等を積層部材10a、10bに含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

【0063】

なお、上述したように、本発明のハニカム構造体は、主に金属からなる積層部材のみからなるものであることが望ましいが、その他に、主に無機繊維からなる積層部材、主にセラミックからなる積層部材等が含まれていてもよい。

【0064】

(2) 主に無機繊維からなる積層部材の製造方法

まず、構成材料であるアルミナファイバ等の無機繊維に、予め白金等の貴金属からなる触媒を付与することが望ましい。成形前に無機繊維に触媒を付与することにより、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。もちろん、触媒が担持されていない主に無機繊維からなる積層部材を製造する際には付与する必要はない。

上記無機繊維に触媒を付与する方法としては、例えば、触媒を担持させた酸化物のスラリーに無機繊維を含浸した後、引き上げて加熱する方法や、触媒を含むスラリーに無機繊維を含浸した後、引き上げて加熱する方法等を挙げることができる。後者の方法では、無機繊維に直接触媒が付着することとなる。

なお、触媒の担持量は特に限定されないが、望ましい下限値は、0.01g/無機繊維1

0 g、望ましい上限値は、1 g/無機繊維 10 gである。

このように、主に無機繊維からなる積層部材では、成形前に構成材料である無機繊維に直接触媒を付与することができるため、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。なお、触媒の付与は、後述の抄造後に行ってもよい。

【0065】

次に、抄造用スラリーを調製する。

具体的には、水 1 リットルに対し、上述の方法で得られた触媒を担持した無機繊維を 5 ~ 100 g の割合で分散させ、その他に、シリカゾル等の無機バインダを無機繊維 100 重量部に対して 10 ~ 40 重量部、有機バインダを 1 ~ 10 重量部の割合で添加し、さらに、必要に応じて、硫酸アルミニウム等の凝結剤、ポリアクリルアミド等の凝集剤を少量添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製する。

上記有機バインダとしては特に限定されず、例えば、アクリルラテックス、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0066】

次に、上記抄造用スラリーを用いて、主に無機繊維からなる積層部材を抄造する。

具体的には、上記抄造用スラリーを所定形状の孔が互いに所定の間隔で形成された穴開きメッシュにより抄き、得られたものを 100 ~ 200 °C 程度の温度で乾燥することにより、図 2 (a) に示すような、所定厚さの貫通孔が高密度で形成された主に無機繊維からなるハニカム形状の積層部材 10 a を得る。

また、本発明のハニカム構造体の端面近傍に位置し、有底孔の封止部を構成する積層部材を製造する場合には、例えば、所定形状の孔が市松模様形成されているメッシュを用いることにより、所定厚さの貫通孔が低密度で形成された主に無機繊維からなるハニカム形状の積層部材 10 b を製造することができる。

【0067】

なお、上記抄造により、上記無機繊維は、積層部材の主面にほぼ平行に配向し、積層体を作製した際には、上記無機繊維は、貫通孔の形成方向に対して水平な面に比べて貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向している。従って、排気ガスが本発明のハニカム構造体の壁部を透過しやすくなる結果、初期の圧力損失を低減することができる。とともに、パティキュレートが壁内部により深層へ過しやすくなり、壁部表面でケーキ層が形成されることを抑制して、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することができる。また、無機繊維の配向方向に平行に流れる排気ガスの割合が多くなるため、パティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会が増加し、パティキュレートが燃焼しやすくなる。

【0068】

(3) 主にセラミックからなる積層部材の製造方法

まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて、押出成形、プレス成形等の成形方法により、所望の積層部材と略同形状のセラミック成形体を作製する。上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後の積層部材の気孔率が 50 ~ 80 容量%となるものが望ましく、例えば、上述したようなセラミックからなる粉末に、バインダ及び分散媒液等を加えたものを挙げることができる。

【0069】

上記バインダとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダの配合量は、通常、セラミック粉末 100 重量部に対して、1 ~ 10 重量部程度が望ましい。

【0070】

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等の

アルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように適量配合される。

【0071】

これらセラミック粉末、バインダ及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、成形される。

【0072】

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を挙げることができる。

【0073】

さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

【0074】

次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、所定の条件で脱脂、焼成を行う。

上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

【0075】

次に、上述の主に金属からなる積層部材の場合と同様にして、焼成して得られたセラミック焼成体の表面に、比表面積の大きなアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に白金等の触媒を付与する。もちろん、触媒が担持されていない主にセラミックからなる積層部材を製造する際には付与する必要はない。

【0076】

(4) 積層部材の積層工程

図2(b)に示すように、片側に抑え用の金具を有する円筒状のケーシング（金属容器）23を用い、まず、ケーシング23内に、(1)～(3)のようにして製造した端部用の積層部材10bを数枚積層した後、内部用の積層部材10aを所定枚数積層する。そして、最後に、端部用の積層部材10bを数枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、キャニシングまで完了したハニカム構造体を作製することができる。もちろん、この工程では、貫通孔が重なり合うように、積層部材10a、10bを積層する。

【0077】

本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いられることが望ましい。

図3は、本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

【0078】

図3に示したように、排気ガス浄化装置200では、本発明のハニカム構造体20の外方をケーシング23が覆っており、ケーシング23の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管24が接続されており、ケーシング23の他端部には、外部に連結された排出管25が接続されている。なお、図3中、矢印は排気ガスの流れを示している。

【0079】

このような構成からなる排気ガス浄化装置200では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管24を通してケーシング23内に導入され、ハニカム構造体20の有底孔から壁部を通過して、この壁部でパティキュレートが捕集されて浄化された後、

排出管25を通して外部へ排出されることとなる。

【0080】

そして、ハニカム構造体20の壁部に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、ハニカム構造体20の再生処理を行う。

ハニカム構造体20の再生処理とは、捕集したパティキュレートを燃焼させることを意味するが、本発明のハニカム構造体を再生する方法としては、例えば、排気ガス流入側に設けた加熱手段によりハニカム構造体を加熱する方式、ハニカム構造体に酸化触媒を担持させ、この酸化触媒により排気ガス中の炭化水素等を酸化させることによって発生する熱を利用して、排気ガスの浄化と並行して再生を行う方式、固体のパティキュレートを直接酸化する触媒をフィルタに設ける方式、及び、ハニカム構造体の上流側に設けた酸化触媒により NO_x を酸化させて NO_2 を生成させ、その NO_2 を用いてパティキュレートを酸化させる方式等を挙げることができる。

【実施例】

【0081】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0082】

(実施例1)

(1) 積層部材の製造工程

Ni-Cr合金製3次元網目状金属多孔体(住友電気工業社製、商品名:セルメット、平均気孔径 $400\mu\text{m}$)を平均気孔径が $80\mu\text{m}$ となるようにローラーで圧縮し、直径 143.8mm ×厚さ 1mm の円盤状に加工した後、レーザー加工することで、 6mm × 6mm の孔を互いに 2mm の間隔でほぼ全面に形成し、ハニカム形状の積層部材 A_1 を製造した。

また、ハニカム構造体の両端部用に、Ni-Cr合金製3次元網目状金属多孔体(住友電気工業社製、商品名:セルメット、平均気孔径 $400\mu\text{m}$)を平均気孔径が $80\mu\text{m}$ となるようにローラーで圧縮し、直径 143.8mm ×厚さ 1mm の円盤状に加工した後、レーザー加工することで、 6mm × 6mm の孔が市松模様形成された積層部材 B_1 を製造した。

【0083】

(2) 触媒付与工程

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を1, 3-ブタンジオール中に投入し、 60°C で5時間攪拌することにより $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を30重量%含有する1, 3-ブタンジオール溶液を作製した。この1, 3-ブタンジオール溶液中に上記積層部材 A_1 、 B_1 を浸漬した後、 150°C で2時間、 400°C で2時間加熱し、更に 80°C の水に2時間浸漬した後、 700°C で8時間加熱して、上記積層部材 A_1 、 B_1 の表面にアルミナ層を 60g/l の割合で形成した。

【0084】

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ をエチレングリコール中に投入し、 90°C で5時間攪拌することにより $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を6重量%含有するエチレングリコール溶液を作製した。このエチレングリコール溶液中に上記アルミナ層が形成された積層部材 A_1 、 B_1 を浸漬した後、 150°C で2時間、窒素雰囲気中 650°C で2時間加熱して、上記積層部材 A_1 、 B_1 の表面に触媒を担持させるための希土類酸化物含有アルミナ層を形成した。

【0085】

ジニトロジアンミン白金硝酸($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$)水溶液中に、上記希土類酸化物含有アルミナ層が形成された積層部材 A_1 、 B_1 を浸漬した後、 110°C で2時間、窒素雰囲気中 500°C で1時間加熱して、上記積層部材 A_1 、 B_1 の表面に、平均粒子直径 2nm の白金触媒を 5g/l 担持させた。

【0086】

(3) 積層工程

片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング(円筒状の金属容器)を、金具が取り付

けられた側が下になるように立てた。そして、上記白金触媒を担持させた積層部材 B₁ を 5 枚積層した後、上記白金触媒を担持させた積層部材 A₁ を 140 枚積層し、最後に上記白金触媒を担持させた積層部材 B₁ を 5 枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、長さが 150 mm のハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。なお、この工程では、貫通孔が重なり合うように、各積層部材を積層した。

【0087】

(実施例 2)

Ni-Cr 合金製 3 次元網目状金属多孔体（住友電気工業社製、商品名：セルメット、平均気孔径 400 μ m）を平均気孔径が 80 μ m となるようにローラーで圧縮し、直径 143.8 mm × 厚さ 2 mm の円盤状に加工した後、レーザー加工することで、上記積層部材 A₁ と同様のハニカム形状で厚さ 2 mm の積層部材 A₂ を製造し、これらに触媒を付与した後、積層部材 B₁ 5 枚、積層部材 A₂ 70 枚及び積層部材 B₁ 5 枚の順に積層したこと以外は、実施例 1 と同様にして、長さが 150 mm のハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0088】

(実施例 3)

Ni-Cr 合金製 3 次元網目状金属多孔体（住友電気工業社製、商品名：セルメット、平均気孔径 400 μ m）を平均気孔径が 80 μ m となるようにローラーで圧縮し、直径 143.8 mm × 厚さ 4 mm の円盤状に加工した後、レーザー加工することで、上記積層部材 A₁ と同様のハニカム形状で厚さ 4 mm の積層部材 A₃ を製造し、これらに触媒を付与した後、積層部材 B₁ 5 枚、積層部材 A₃ 35 枚及び積層部材 B₁ 5 枚の順に積層したこと以外は、実施例 1 と同様にして、長さが 150 mm のハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0089】

(実施例 4)

実施例 1 と同様にして積層部材 A₁ を 70 枚製造するとともに、孔の大きさを 4 mm × 4 mm とし、孔同士の間隔を 4 mm としたほかは積層部材 A₁ と同様の積層部材 A₄ を 70 枚製造し、これらに触媒を付与した後、積層部材 B₁ 5 枚、積層部材 A₁ と積層部材 A₄ とを交互にしたもの 140 枚、及び、積層部材 B₁ 5 枚の順に積層したこと以外は、実施例 1 と同様にして、長さが 150 mm のハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0090】

(実施例 5)

(1) 無機繊維への触媒付与工程

アルミナファイバ（平均繊維径：5 μ m、平均繊維長：0.3 mm）を、Pt を担持したアルミナスラリー（Pt 濃度：5 wt %）に 2 分間含浸した後、500 °C で加熱することにより、Pt 触媒が付着したアルミナファイバを調製した。Pt 触媒の担持量は、0.24 g / アルミナ 10 g であった。

【0091】

(2) 抄造用スラリーの調製工程

次に、(1) の工程で得られたアルミナファイバを水 1 リットルに対して 10 g の割合で分散させ、そのほかに無機バインダとして、シリカゾルをファイバに対して 5 wt %、有機バインダとして、アクリルラテックスをファイバに対して 3 wt % の割合で添加した。さらに、凝結剤として硫酸アルミニウム、凝集剤としてポリアクリルアミドを少量ずつ添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製した。

【0092】

(3) 抄造工程

(2) で得られた抄造用スラリーを、6 mm × 6 mm の孔が互いに 2 mm の間隔でほぼ全面に形成された直径 143.8 mm の穴開きメッシュにより抄き、得られたものを 150

で乾燥することにより、6 mm×6 mmの孔が互いに2 mmの間隔でほぼ全面に形成された直径143.8 mm×厚さ1 mmの積層部材A₅を得た。

【0093】

(4) 積層工程

片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング（円筒状の金属容器）を、金具が取り付けられた側が下になるように立てた。そして、実施例1と同様にして製造した積層部材B₁を5枚積層した後、上記積層部材A₅を150枚積層し、最後に実施例1と同様にして製造した積層部材B₁を5枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、長さが150 mmのハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。このハニカム構造体のPt触媒の担持量は、5 g/1であった。なお、この工程では、貫通孔が重なり合うように、各積層部材を積層した。

【0094】

(実施例6)

積層部材A₅と同組成、同形状で、厚さが5 mmの積層部材A₆を製造した後、積層部材B₁5枚、積層部材A₆30枚及び積層部材B₁5枚の順に積層したこと以外は、実施例2と同様にして、長さが150 mmのハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0095】

(実施例7)

積層部材A₅と同組成、同形状で、厚さが10 mmの積層部材A₇を製造した後、積層部材B₁5枚、積層部材A₇15枚及び積層部材B₁5枚の順に積層したこと以外は、実施例3と同様にして、長さが150 mmのハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0096】

(実施例8)

実施例5と同様にして積層部材A₅を75枚製造するとともに、孔の大きさを4 mm×4 mmとし、孔同士の間隔を4 mmとしたほかは積層部材A₅と同様の積層部材A₈を75枚製造し、これらに触媒を付与した後、積層部材B₁5枚、積層部材A₅と積層部材A₈とを交互にしたもの150枚、及び、積層部材B₁5枚の順に積層したこと以外は、実施例5と同様にして、長さが150 mmのハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0097】

(実施例9)

(1) 積層部材の製造工程

Ni-Cr-Mo系ステンレス製金属繊維多孔体(SUS316L; 日本精線社製、商品名: ナスロン)を、直径143.8 mm×厚さ1 mmの円盤状に加工した後、レーザー加工することで、6 mm×6 mmの孔を互いに2 mmの間隔でほぼ全面に形成し、ハニカム形状の積層部材A₉を製造した。

また、ハニカム構造体の両端部用に、Ni-Cr-Mo系ステンレス製金属繊維多孔体(SUS316L; 日本精線社製、商品名: ナスロン)を、直径143.8 mm×厚さ1 mmの円盤状に加工した後、レーザー加工することで、6 mm×6 mmの孔が市松模様形成された積層部材B₂を製造した。

【0098】

(2) 触媒付与工程

実施例1と同様にして、上記積層部材A₉、B₂の表面に、希土類酸化物含有アルミナ層を形成し、平均粒子直径2 nmの白金触媒を5 g/1担持させた。

【0099】

(3) 積層工程

片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング（円筒状の金属容器）を、金具が取り付け

けられた側が下になるように立てた。そして、上記白金触媒を担持させた積層部材 B_2 を 5 枚積層した後、上記白金触媒を担持させた積層部材 A_9 を 140 枚積層し、最後に上記白金触媒を担持させた積層部材 B_2 を 5 枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、長さが 150 mm のハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。なお、この工程では、貫通孔が重なり合うように、各積層部材を積層した。

【0100】

(実施例 10)

実施例 1 と同様にして積層部材 A_1 を 140 枚製造するとともに、実施例 9 と同様にして積層部材 B_2 を 10 枚製造し、これらに触媒を付与した後、積層部材 B_2 5 枚、積層部材 A_1 140 枚、及び、積層部材 B_2 5 枚の順に積層したこと以外は、実施例 1 と同様にして、長さが 150 mm のハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0101】

(比較例 1)

6 mm × 6 mm の孔が市松模様形成されているメッシュを用い、抄造及び乾燥を行うことにより、積層部材 A_5 と同組成で、6 mm × 6 mm の孔が市松模様形成された厚さ 1 mm の積層部材 B_3 を製造した後、積層部材 B_3 5 枚、積層部材 A_6 30 枚及び積層部材 B_3 5 枚の順に積層したこと以外は、実施例 6 と同様にして、長さが 150 mm のハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0102】

(比較例 2)

平均粒径 10 μ m の α 型炭化珪素粉末 80 重量%と、平均粒径 0.5 μ m の β 型炭化珪素粉末 20 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダ（メチルセルロース）を 5 重量部、水を 10 重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた。その後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200℃、3 時間で焼成を行うことにより、その大きさが 33 mm × 33 mm × 150 mm で、有底孔の数が 3.1 個/cm²、壁部の厚さが 2 mm の炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

【0103】

繊維長 0.2 mm のアルミナファイバ 19.6 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 67.8 重量%、シリカゾル 10.1 重量%及びカルボキシメチルセルロース 2.5 重量%を含む耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径が 141.8 mm の円柱形状のセラミックブロックを作製した。

【0104】

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバ（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100 mm）23.3 重量%、無機粒子として平均粒径 0.3 μ m の炭化珪素粉末 30.2 重量%、無機バインダとしてシリカゾル（ゾル中の SiO₂ の含有率：30 重量%）7 重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース 0.5 重量%及び水 39 重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

【0105】

次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ 1.0 mm のシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を 120℃で乾燥して、円柱形状のハニカム構造体を製造した。その後、従来からの方法（Pt を担持したアルミナスラリーにハニカム構造体を浸漬する方法）により、このハニカム構造体に Pt を 5 g/1 付着させた。

【0106】

次に、片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング（円筒状の金属容器）を、金具が取り付けられた側が下になるように立てた。そして、上記白金触媒を担持させたハニカム構造体を、保持シール材を巻きつけた状態でケーシング内に組み込んだ後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、長さが150mmのハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0107】

（比較例3）

図7（a）に示したように、Ni-Cr合金製3次元網状多孔体（住友電気工業社製、商品名：セルメット、平均気孔径 $400\mu\text{m}$ ）を平均気孔径が $80\mu\text{m}$ となるようにローラーで圧縮し、厚さ2mmに加工したシートを8重に巻回してなる異径の筒状フィルタ81、82を同心円的に組み合わせ、さらに両端面に、ガス流入側とガス流出側とで互い違いとなるように、ガスケットを介在させて鉄板84を貼り付け、フィルタエレメント80を作製した。このフィルタエレメント80をケーシング（円筒状の金属容器）内に等間隔となるように7セット組み付けることにより、排気ガス浄化装置を構成した。なお、図7（b）は、図7（a）に示したフィルタエレメント80の長手方向に平行な断面を模式的に示した断面図である。ガスは、図7（b）中に矢印で示したように、筒状フィルタ81、82間に導入され、各フィルタを通過して筒状フィルタ81の外側又は筒状フィルタ82の内側に流出することとなる。

【0108】

（比較例4）

まず、2枚の帯状の平板ステンレス箔97と波板ステンレス箔98とが、交互に位置するように多層に巻きつけると共に、平板ステンレス箔97と波板ステンレス箔98との接触部をろう付けし、図8に示したような、全体がロール状をなすハニカム構造体90を作製した（コルゲート加工）。そして、ハニカム構造体90を構成するセル壁91の外表面に、多孔質のシリカ粉末、無機繊維（補強材）、無機結合剤、水及び有機結合剤を含有してなる触媒物質を塗布した。触媒物質を常温で放置し、概ね乾燥した後、 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ で40分加熱することにより、触媒を担持させたハニカム構造体90を製造した。このハニカム構造体90では、セル壁91にて区画形成された中空柱状の多数のセル92中に排気ガスを通過させる。

【0109】

次に、片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング（円筒状の金属容器）を、金具が取り付けられた側が下になるように立てた。そして、上記触媒を担持させたハニカム構造体をケーシング内に組み込んだ後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、長さが150mmのハニカム構造体をケーシングに組み込んだ排気ガス浄化装置を得た。

【0110】

（評価方法）

（1）再生処理による損傷発生の有無

触媒を担持していないほかは、各実施例及び比較例と同様にして、排気ガス浄化装置を製造し、これらをエンジンの排気通路に配設した。そして、上記エンジンを回転数 3000min^{-1} 、トルク 50Nm で、フィルタ100gに対して1gの割合でパティキュレートが捕集されるまで運転し、その後、パティキュレートを燃焼させる再生処理を施した。ここで、実施例1～10及び比較例1のハニカム構造体では、再生時におけるフィルタ内の温度を排気ガス流入側から20mmの箇所にある積層部材の前後と、排気ガス流出側から20mmの箇所にある積層部材の前後とで測定した。そして、それぞれの箇所での積層部材1枚当たりの長手方向に生じる温度差を算出した。また、比較例2～4のハニカム構造体又はフィルタエレメントでは、排気ガス流入側から20mmの箇所と排気ガス流出側から20mmの箇所とで温度を測定した。そして、ハニカム構造体又はフィルタエレメントの長手方向に生じた温度差を算出した。結果を表1に示した。

【0111】

さらに、上述したパティキュレートの捕集と再生処理とを100回繰り返し、その後、ハニカム構造体又はフィルタエレメントを長手方向に垂直な面で切断し、損傷の発生の有無を目視で観察した。結果を表1に示した。

【0112】

(2) パティキュレート捕集時の圧力損失の変化

各実施例及び比較例に係る排気ガス浄化装置をエンジンの排気通路に配設し、上記エンジンを回転数 1200 min^{-1} 、トルク 10 Nm で100分間運転し、パティキュレート捕集前の初期圧力損失と、パティキュレートが 3 g/l 捕集されたときの圧力損失を測定した。結果を表2に示した。

【0113】

(3) ハニカム構造体又はフィルタエレメントの気孔率

各実施例及び比較例に係るハニカム構造体又はフィルタエレメントの気孔率を重量気孔率測定法により測定した。結果を表2に示した。

【0114】

(4) 再生処理による捕集効率の変化

各実施例及び比較例に係る排気ガス浄化装置をエンジンの排気通路に配設し、上記エンジンを回転数 3000 min^{-1} 、トルク 50 Nm で、ハニカム構造体又はフィルタエレメント 100 g に対して 1 g の割合でパティキュレートが捕集されるまで運転し、その後、パティキュレートを燃焼させる再生処理を施した。これを1サイクルとして、パティキュレートの捕集と再生処理とを51サイクル繰り返した。試験中、ハニカム構造体又はフィルタエレメントにより捕集したパティキュレートの量と、捕集されなかったパティキュレートの量をそれぞれ測定し、パティキュレート捕集前の初期状態、再生処理1回後、再生処理50回後におけるパティキュレートの捕集効率を確認した。結果を表2に示した。なお、パティキュレートの捕集効率とは、排気ガス浄化装置に流入した排気ガス中のパティキュレートのうち、ハニカム構造体又はフィルタエレメントにより捕集されたパティキュレートの割合である。

【0115】

【表 1】

	構成材料	重量 (g)	構造	積層部材 厚み(mm)	再生処理時の温度差(°C)		損傷の有無
					流入側積層部材	流出側積層部材	
実施例1	金属	800	積層型	1	0	1	無し
実施例2	金属	800	積層型	2	1	1	無し
実施例3	金属	800	積層型	4	1	2	無し
実施例4	金属	800	積層型	1	0	1	無し
実施例5	金属+無機繊維	500	積層型	1	1	2	無し
実施例6	金属+無機繊維	500	積層型	5	2	5	無し
実施例7	金属+無機繊維	500	積層型	10	15	25	無し
実施例8	金属+無機繊維	500	積層型	1	1	2	無し
実施例9	金属繊維	800	積層型	1	0	1	無し
実施例10	金属繊維+無機繊維	500	積層型	1	1	2	無し
比較例1	無機繊維	500	積層型	5	2	5	無し
比較例2	耐火性粒子	1150	一体型	—	170		有り
比較例3	金属	880	エレメント型	—	80		無し
比較例4	金属	800	コルゲート型	—	85		無し

【0116】

【表 2】

	圧力損失(kPa)		気孔率 (容量%)	捕集効率(%)		
	初期	3g/l捕集後		初期	再生1回後	再生50回後
実施例1	10.5	15.9	90	80	80	80
実施例2	10.7	15.1	90	80	80	80
実施例3	10.9	15.5	90	80	80	80
実施例4	12.4	14.2	90	85	85	85
実施例5	10.3	15.7	90	80	75	65
実施例6	10.6	15.2	90	80	80	70
実施例7	10.9	15.9	90	80	80	70
実施例8	12.6	14.8	90	85	80	70
実施例9	11.4	16.1	85	80	80	80
実施例10	10.9	15.8	90	80	75	65
比較例1	10.3	15.3	90	80	65	45
比較例2	14.6	32.8	70	90	90	0
比較例3	23.5	36.7	90	70	70	70
比較例4	18.5	31.1	90	75	75	75

【0117】

表1に示した結果より明らかなように、実施例1～10に係るハニカム構造体では、再生時における積層部材1枚あたりに生じる温度差は0～25℃であった。

これに対して、比較例2に係るハニカム構造体では、再生時におけるハニカム構造体に生じる温度差は170℃であった。

そのため、表1に示したように、比較例2に係るハニカム構造体では、再生処理後に損傷が観察されたのに対し、実施例1～10に係るハニカム構造体では、再生処理後に損傷が観察されなかった。

【0118】

表2に示した結果より明らかなように、実施例1～10に係るハニカム構造体では、セラミック粒子を焼成して製造したハニカム構造体（比較例2）に比べて、気孔率を高くすることができたので、初期圧力損失、及び、パーティキュレート捕集時の圧力損失が低かった。一方、比較例3に係るフィルタエレメント、及び、比較例4に係るハニカム構造体では、気孔率を高くしたものの、その構造に起因して、初期圧力損失、及び、パーティキュレート捕集時の圧力損失が低かった。

【0119】

また、実施例1～10に係るハニカム構造体では、構成材料として金属が使用されていたため、再生処理を繰り返した後の捕集効率が高かった。これは、金属がセラミックに比べて熱膨張率が非常に高いため、高温時（使用時）に、金属がハニカム構造体の長手方向及び径方向に膨張し、微妙な積層部材間の隙間及びケーシングとの隙間を埋めるからであると考えられる。

また、実施例4、8に係るハニカム構造体では、壁部の有底孔内表面に凹凸が形成されており、このようなハニカム構造体では、初期の捕集効率が向上していた。

一方、構成材料として無機繊維が使用されていた比較例1に係るハニカム構造体では、再生処理を繰り返した後の捕集効率が低かった。また、比較例3に係るフィルタエレメント、及び、比較例4に係るハニカム構造体では、その構造に起因して、初期の捕集効率が低かった。

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】（a）は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、（b）は、（a）に示したハニカム構造体のA-A線断面図である。

【図2】(a)は、本発明のハニカム構造体を構成する積層部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した積層部材を積層して本発明のハニカム構造体を作製する様子を模式的に示した斜視図である。

【図3】本発明のハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

【図4】従来のハニカム構造を有するフィルタの一例を模式的に示した斜視図である。

【図5】(a)は、図4に示したハニカム構造を有するフィルタを構成する多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のB-B線断面図である。

【図6】(a)は、本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、本発明のハニカム構造体のさらに別の一例を模式的に示した斜視図である。

【図7】(a)は、比較例3に係る排気ガス浄化装置を構成するフィルタエレメントを模式的に示した斜視図である。(b)は、(a)に示したフィルタエレメントの長手方向に平行な断面を模式的に示した断面図である。

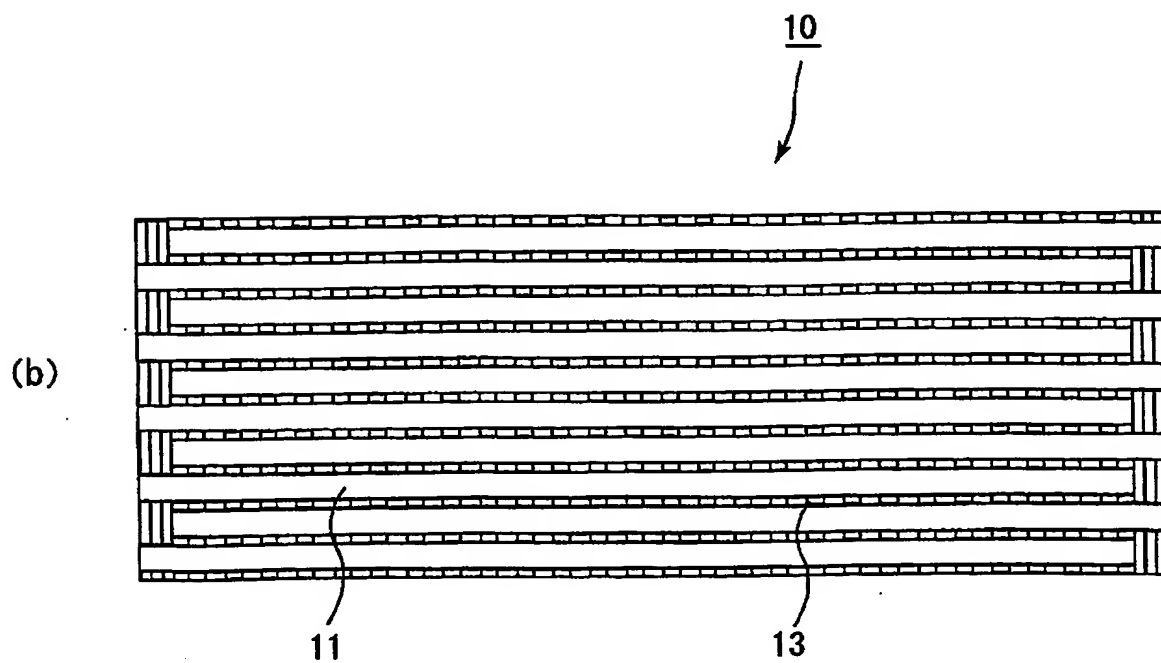
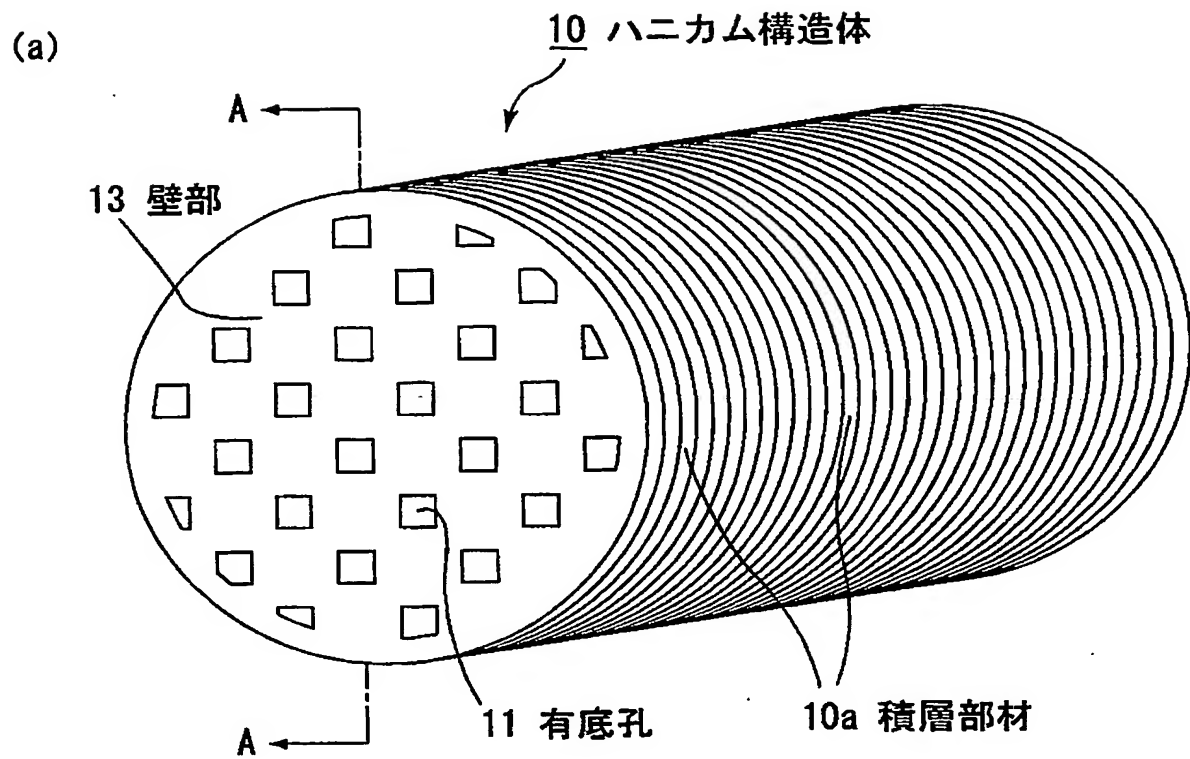
【図8】比較例4に係るハニカム構造体を模式的に示した斜視図である。

【符号の説明】

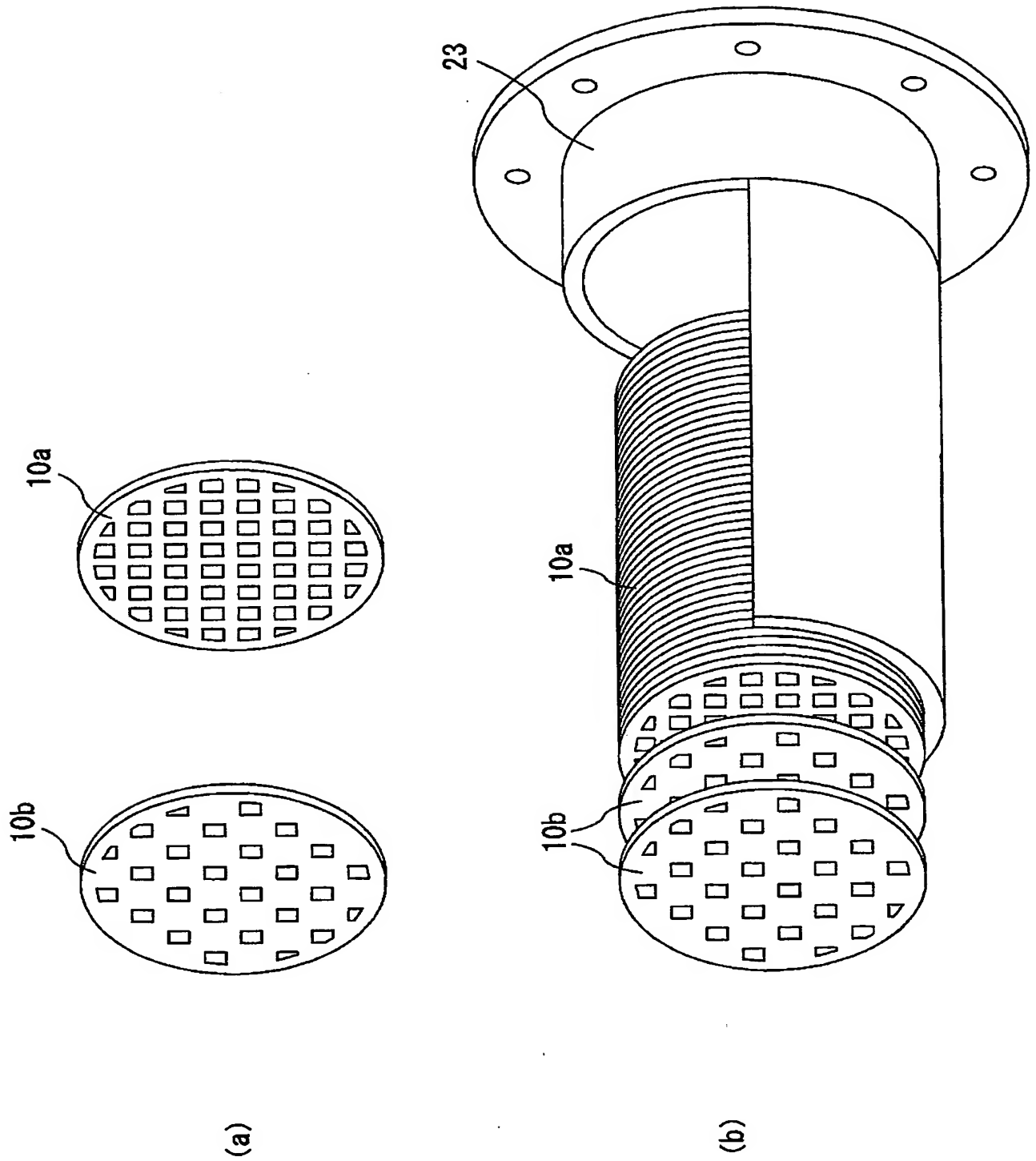
【0121】

- 10、20、30、40 ハニカム構造体
- 10a、10b、30a、40a 積層部材
- 11 有底孔（貫通孔）
- 13 壁部
- 23 ケーシング
- 200 排気ガス浄化装置

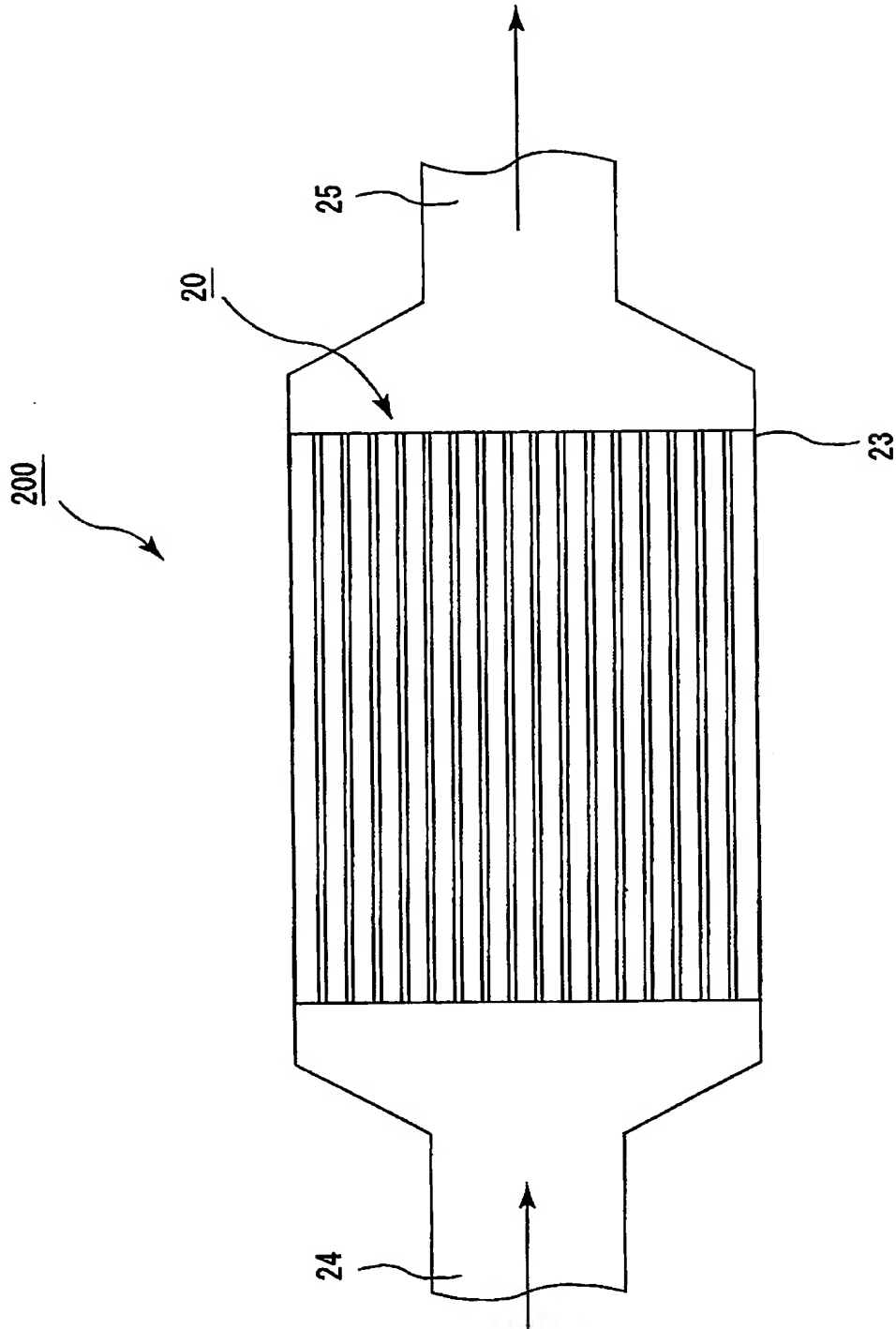
【書類名】 図面
【図1】



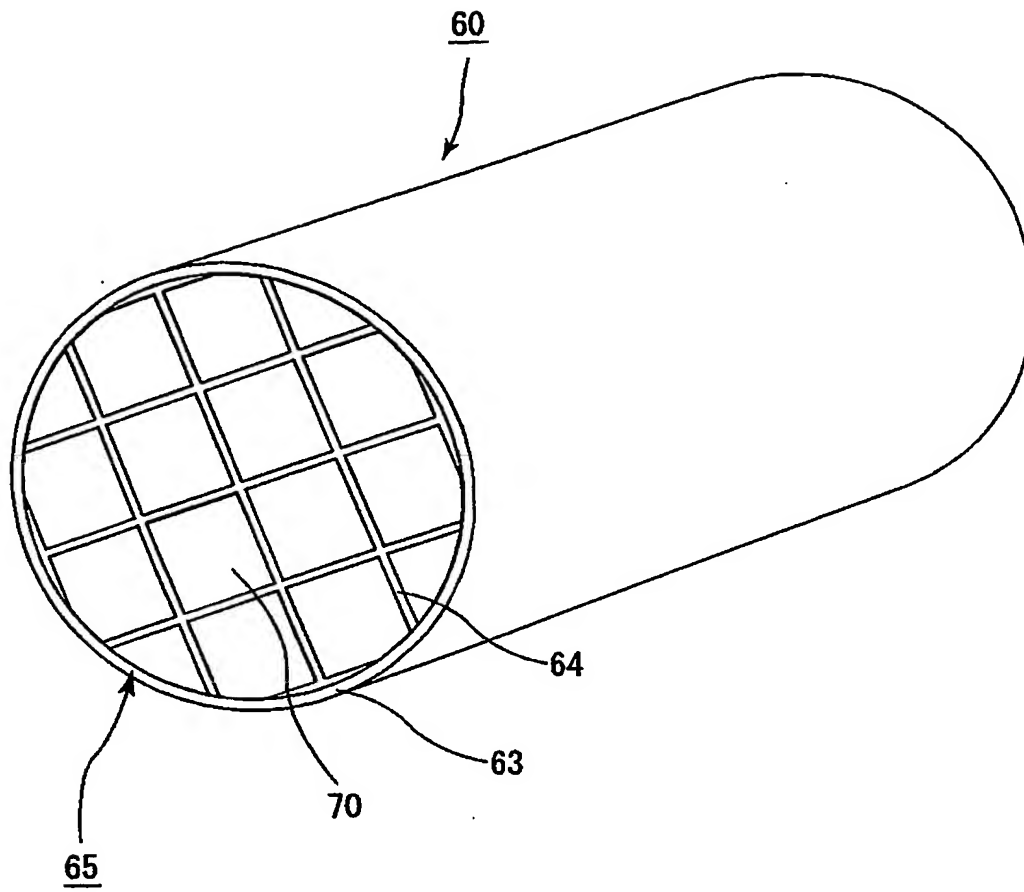
【図 2】



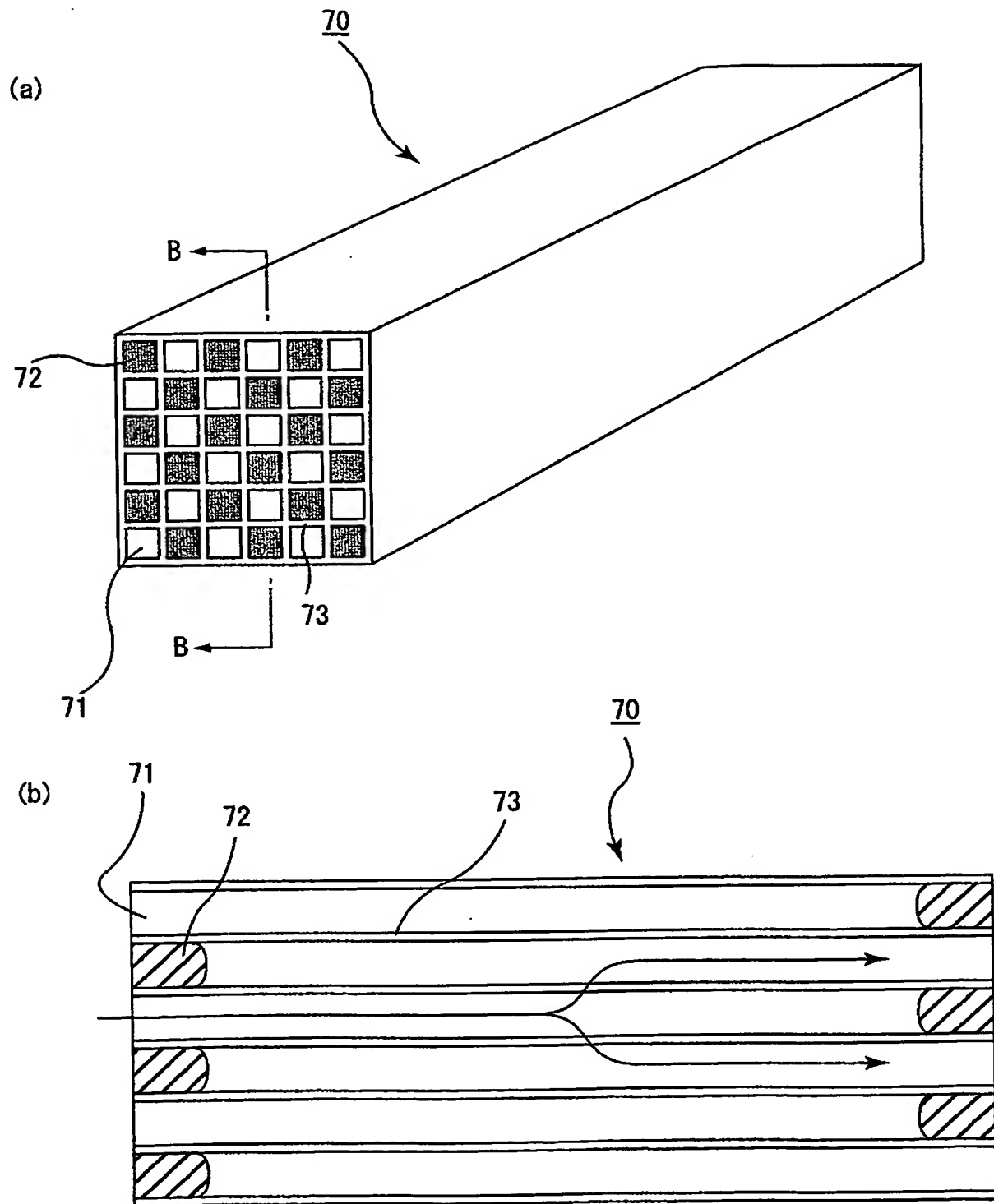
【図3】



【図 4】

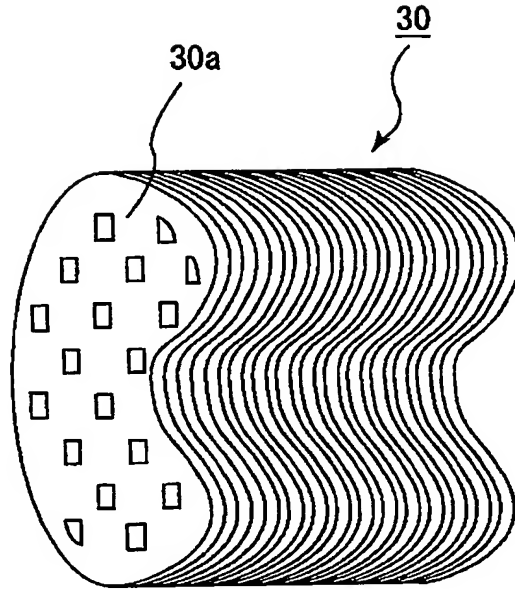


【図5】

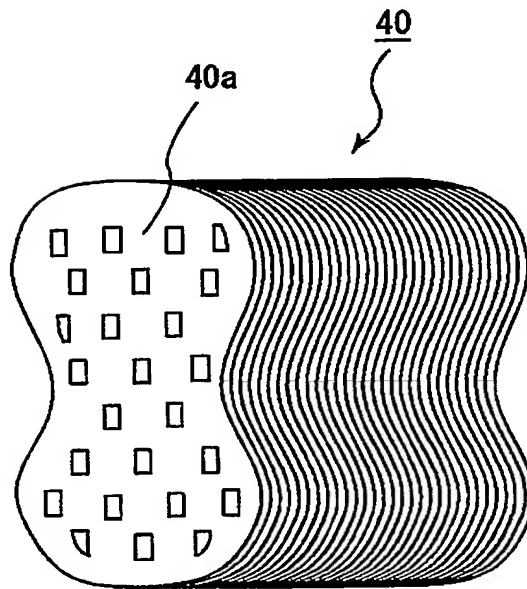


【図 6】

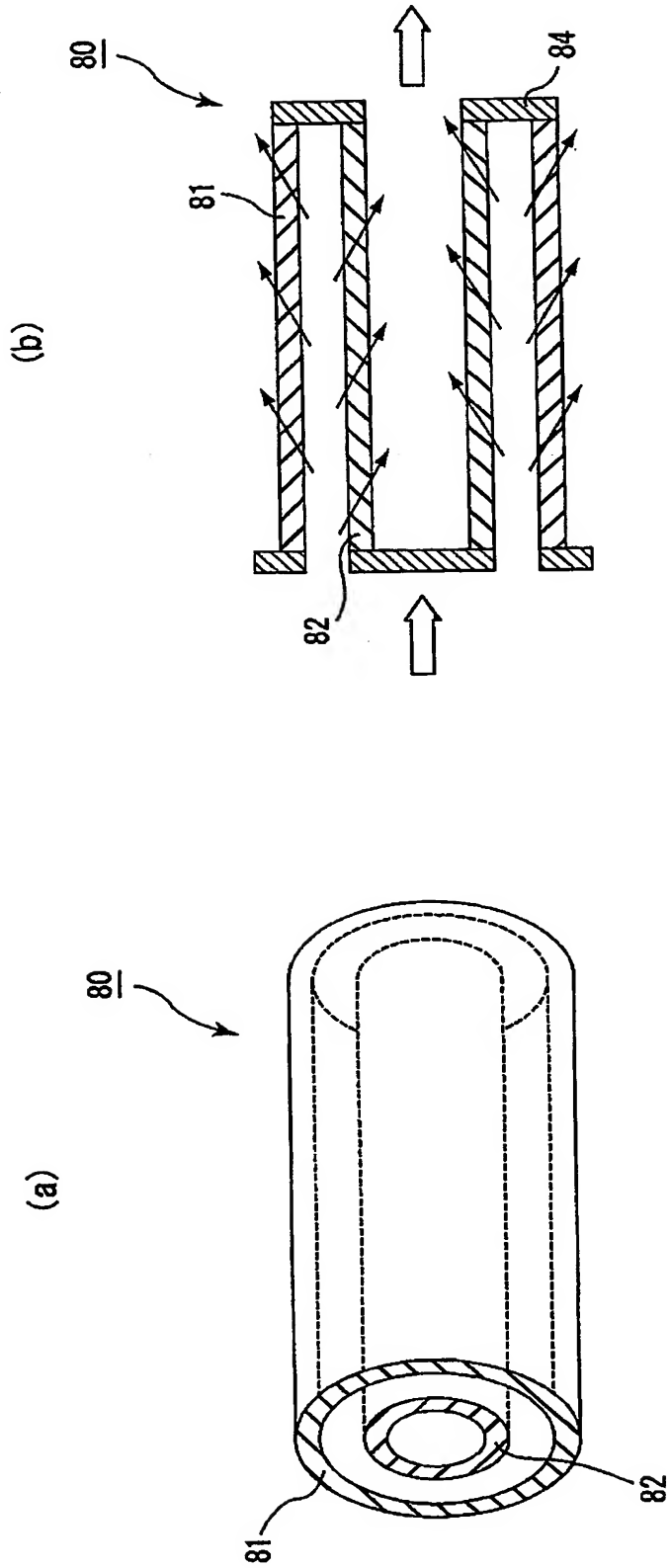
(a)



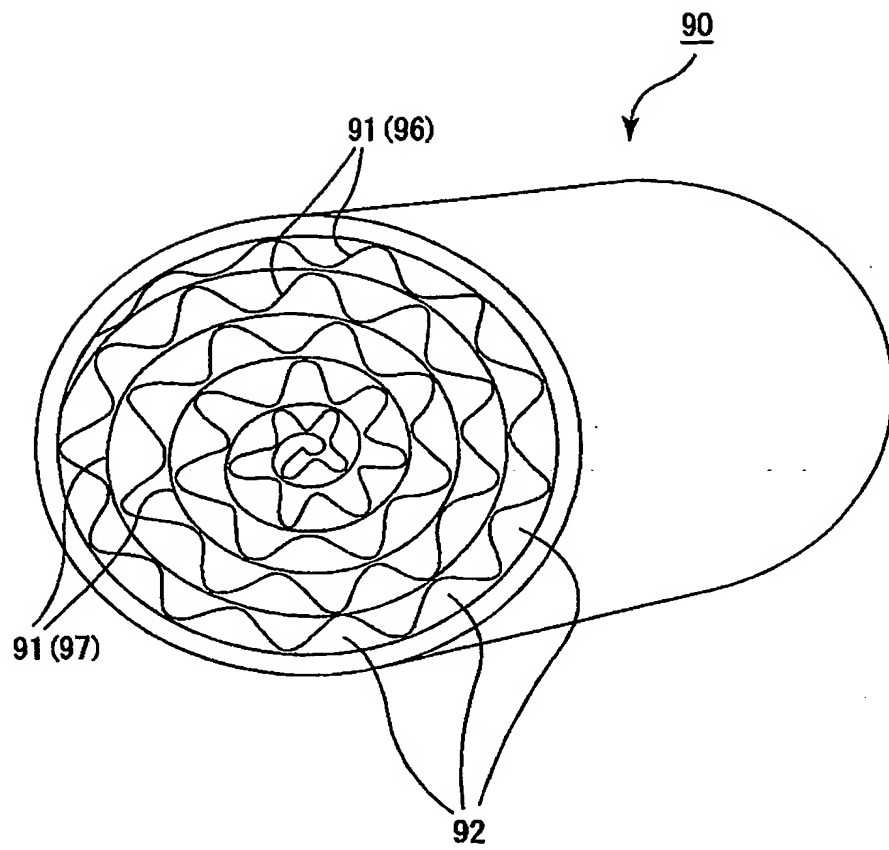
(b)



【図7】



【図 8】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高気孔率にしても、損傷が発生しにくく、複雑な形状に対応可能で、長期にわたって使用することができ、パティキュレートの捕集効率が高く、特にパティキュレート捕集後の圧力損失を低くすることができるハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、上記ハニカム構造体は、貫通孔が重なり合うように、長手方向に積層部材が積層されてなるものであり、少なくとも上記ハニカム構造体の両方の端面に位置する上記積層部材は、主に金属からなるハニカム構造体。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-376227
受付番号	50301832066
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年11月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月 5日

特願 2 0 0 3 - 3 7 6 2 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 1 5 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地

氏 名

イビデン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.